

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ САМАРИЯ И СОЕДИНЕНИЯ Al_2Sm

Н. С. Унорова^{a}, С. А. Уноров^b, В. Е. Сидоров^a*

*^a Уральский государственный педагогический университет
620017, Екатеринбург, Россия*

*^b Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 13 апреля 2011 г.

Экспериментально исследована (методом Фарадея) магнитная восприимчивость металлического самария и интерметаллического соединения Al_2Sm в интервале температур $T = 300\text{--}1800$ К. Показано, что температурные зависимости магнитной восприимчивости Sm и Al_2Sm в кристаллическом состоянии можно описать в рамках теории парамагнетизма Ван Флека с учетом переменной валентности и вклада от электронов проводимости. Используемая теоретическая интерпретация данных позволила оценить изменение эффективной валентности самария в металле и интерметаллическом соединении Al_2Sm в зависимости от температуры.

1. ВВЕДЕНИЕ

Системы, содержащие редкоземельные металлы (РЗМ), давно привлекают внимание исследователей благодаря их уникальным физическим свойствам. При низких температурах эти объекты демонстрируют различные виды магнитного упорядочения, эффект Кондо, промежуточную валентность, высокий магнетокалорический эффект, спин-флоп-переход, а также являются модельными объектами для изучения свойств тяжелых фермионов [1, 2]. Из всего ряда $4f$ -элементов европий, иттербий, а также самарий, их сплавы и соединения представляют особый интерес, поскольку демонстрируют нетипичные для лантаноидов зависимости свойств. Электрические и магнитные свойства чистого самария (электросопротивление, магнитная восприимчивость, намагниченность, термоэдс, ЭПР, ЯМР) достаточно хорошо исследованы в широком интервале температур [1–4]. Однако имеются некоторые трудности в теоретической интерпретации температурных зависимостей указанных выше свойств (см., например, [3, 4]). Для объяснения полученных результатов считается, как правило, что свойства самария определяются нестабильностью $4f$ -состояний, в силу чего самарий проявляет переменную валентность

(ПВ) от Sm^{3+} до Sm^{2+} [5, 6]. Например, в работе [7] определена валентность Sm в упорядоченных и неупорядоченных монослоях Sm, которые были сформированы на монокристаллическом Al (111). В упорядоченных верхних слоях валентность всегда $Z = 3$, в то время как в неупорядоченных слоях Sm эффективная валентность $Z = 2.4$, а в многослойных покрытиях достигает значения $Z = 2.8$. В работе [8] показано, что изменение валентного состояния ионов самария можно применять в устройствах записывающей, считывающей и стирающей трехмерной оптической памяти высокой плотности. Во многих работах считается, что трехвалентные ионы самария находятся в объеме, а на поверхности образца они становятся двухвалентными вследствие локализации $5d$ -состояний [6, 9].

Диалюминид самария является ферромагнетиком с точкой Кюри ($T_C = 125$ К [1, 2]), выше которой он проявляет парамагнитные свойства. В работе [10] при исследовании фотоэлектронной спектроскопии при комнатной температуре диалюминидов редкоземельных металлов было обнаружено, что в трехвалентном соединении Al_2Sm имеется двухвалентный поверхностный слой. В работе [11] изучены магнитные свойства монокристаллического соединения Al_2Sm в интервале температур $T = 2\text{--}300$ К и показано, что полученные экспериментальные дан-

*E-mail: fominans@rambler.ru

ные удовлетворительно описываются моделью трехвалентных ионов самария в алюминиевой матрице. Авторам удалось выделить вклады спинового и орбитального моментов в общий магнитный момент атомов РЗМ в упорядоченном состоянии и показать, что эти составляющие имеют разные температурные зависимости. Аналогичные результаты были получены теоретически [12] с использованием моделей спиновой локальной плотности LSDA+SO (SO — спин-орбитальное взаимодействие) и LSDA+SO+U (U — кулоновское взаимодействие), с помощью последней был определен эффективный магнитный момент на формульную единицу $\text{Al}_2\text{Sm} - \mu = 0.2 \mu_B$ в упорядоченном состоянии, что удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными [11]. Кроме того, в работе [12] показано, что плотность состояний на уровне Ферми определяется $4f$ -полосой при расчетах в рамках аппроксимации локальной плотности LDA; напротив, метод LDA+U прогнозирует локализованные $4f$ -состояния значительно ниже энергии Ферми и крайне низкие значения плотности состояний на уровне Ферми. Экспериментально и теоретически установлено, что для соединения Al_2Sm существует температура компенсации орбитального и спиновых магнитных моментов [11, 12]. В результате этого материал становится «немагнитным» ниже точки Кюри. Следовательно, соединение Al_2Sm может быть использовано в спин-чувствительных устройствах, например, в спин-поляризационном сканирующем туннельном микроскопе.

Стоит отметить, что данные о магнитных свойствах и электронной структуре соединения Al_2Sm противоречивы и ограничены исключительно исследованиями, проведенными в области низких температур. При высоких температурах ($T > 300$ К), особенно в жидком состоянии, экспериментальные результаты практически отсутствуют. Тем самым основной целью настоящей работы стало исследование магнитной восприимчивости чистого самария и соединения Al_2Sm в широком интервале температур ($T = 300\text{--}1800$ К).

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения магнитной восприимчивости выполнены методом Фарадея на экспериментальной установке, подробно описанной в работе [13]. Все эксперименты проводили в тиглях из оксида бериллия. Рабочую ячейку предварительно вакуумировали до остаточного давления 10^{-2} Па, а затем заполняли

высокоочищенным гелием марки А (99.995 об. %) до давления $1.2 \cdot 10^5$ Па. Политермы $\chi(T)$ были получены в ходе нагрева и последующего охлаждения со скоростью нагрева и охлаждения 1 К/мин. Ошибка в определении абсолютных значений восприимчивости не превышала ± 2 %.

Образцы Al_2Sm были получены из алюминия (99.999 масс. %) и самария чистотой не хуже 99.86 масс. % путем тройного переплава в электродуговой печи. Изоморфное интерметаллическое соединение Al_2Sm обладает кубической решеткой типа фаз Лавеса со структурой Cu_2Mg [2]. Согласно результатам проведенного рентгенофазового анализа, параметр элементарной ячейки соединения Al_2Sm составляет $a = 7.940$ Å, дополнительных фаз не обнаружено.

Химический состав полученных образцов был определен методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой в атмосфере проточного аргона на атомно-эмиссионном спектрометре Spectrum Flame Modula S и также соответствовал соединению Al_2Sm .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования $\chi(T)$ чистого самария (чистотой 99.86 масс. %) в сопоставлении с литера-

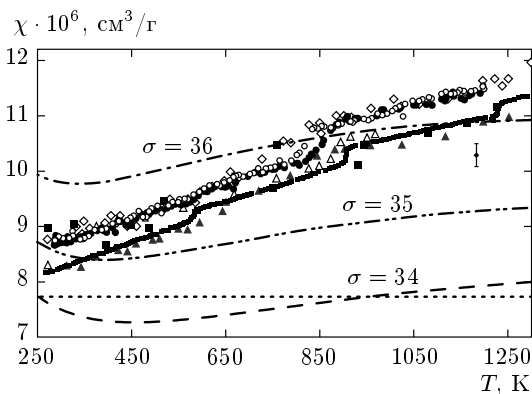


Рис. 1. Магнитная восприимчивость металлического самария: ■ — данные работы [1], ▲ — [3], ◇ — [4], верхняя сплошная кривая — [14], △ — [15], нижняя сплошная кривая — [16], ● — наши данные в режиме нагрева, ○ — наши данные в режиме охлаждения, штриховая и штрихпунктирные кривые — зависимости $\chi(T)$, рассчитанные по формуле (3), при разных значениях постоянной экранирования σ , горизонтальная пунктирная линия — случай широких мультиплетов. Усы погрешности ± 2 %

турными данными [1, 3, 4, 14–16] представлены на рис. 1. Магнитная восприимчивость возрастает с увеличением температуры во всем исследованном температурном интервале. Согласно работе [17], самарий при низких температурах ферромагнитен до температуры $T_C = 13.3$ К, а от $T_C = 13.3$ К до $T_N = 105$ К — антиферромагнитен. Напротив, авторы работы [18] утверждают, что самарий имеет одну характерную точку — температуру Нееля $T_N = 14.8$ К. Однако в работе [19] указано, что самарий имеет две области антиферромагнитного упорядочения. При $T = 15$ К и $T = 106$ К наблюдается смена типа неколлинеарного порядка.

Согласно работам [17–20], самарий обладает полиморфизмом, до температуры $T = 1007$ К металл имеет α -фазу с ромбоэдрической решеткой. В интервале $T = 1007$ – 1195 К β -самарий обладает ГПУ-структурой. При температуре $T = 1195$ К происходит полиморфное превращение $\beta \rightarrow \gamma$, а γ -самарий имеет ОЦК-решетку вплоть до плавления металла ($T_{liq} = 1385$ К). Из-за нескольких структурных превращений температурная зависимость магнитной восприимчивости самария имеет сложный характер. Вероятно поэтому, а также из-за его агрессивности, данные по $\chi(T)$ наиболее противоречивы и расходятся между собой. Например, авторами работы [14] установлено наличие двух скачков магнитной восприимчивости: первый — при $T = 910$ К — соответствует структурному превращению ромбоэдрическая упаковка \rightarrow ГПУ, природа второго скачка при $T = 590$ К остается неясной. В работах [3, 14, 21] обсуждается вопрос о существовании фазовых превращений Sm в интервале температур 500–590 К, однако эти данные не подтверждены структурными исследованиями. Авторы работы [3] предполагают, что при $T = 780$ – 800 К самарий претерпевает магнитное превращение типа порядок–беспорядок, а эта температура является точкой Нееля. Скачкообразное возрастание χ при $T = 1220$ К, обнаруженное в работе [14], соответствует структурному переходу ГПУ \rightarrow ОЦК. При этом экспериментально установлено [14, 21], что по мере загрязнения образцов Sm на политерме $\chi(T)$ сохраняется лишь один скачок при $T = 640$ К. По мнению авторов работ [14, 21], это означает, что более низкотемпературная аномалия (при $T = 590$ К) исчезает, а температура превращения (ромбоэдрическая упаковка \rightarrow ГПУ) понижается по мере роста примеси в образце. В работах [21, 22] показано, как точка структурного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ -Sm существенно зависит от концентрации примесей в металле. Например, изменение чистоты самария от 99.935

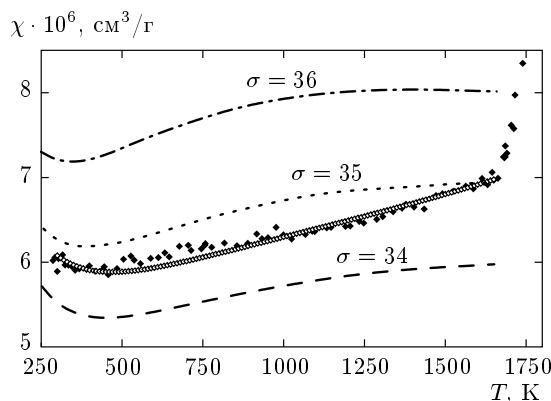


Рис. 2. Температурная зависимость магнитной восприимчивости интерметаллического соединения Al_2Sm : штрихи, штрихпунктир, пунктир — зависимости $\chi(T)$, рассчитанные по формуле (3), при разных значениях постоянной экранирования σ , сплошная линия — ван-Флековский парамагнетизм (с $\sigma = 35$) с учетом переменной валентности самария и вклада электронов проводимости

до 99.85 масс. % приводит к смещению температуры α - β -перехода с $T = 963$ К до $T = 912$ К. На графике $\chi(T)$, построенном по нашим данным, отчетливо фиксируется скачок восприимчивости вверх в интервале $T = 830$ – 870 К, что скорее всего соответствует переходу самария из α - в β -фазу.

Экспериментальные данные по магнитной восприимчивости соединения Al_2Sm в твердом и жидком состояниях представлены на рис. 2. Так же как и для чистого самария, значения χ увеличиваются с ростом температуры во всем исследуемом температурном интервале. В кристаллическом состоянии восприимчивость изменяется нелинейно, скачков и изгибов на политерме не обнаружено. Выше точки плавления интерметаллида ($T_{liq} = 1753$ К) отмечается резкий рост значений χ с увеличением температуры. Данное аномальное поведение магнитной восприимчивости в жидком состоянии ранее нами обнаружено для всех соединений $\text{Al}_2\text{PЗМ}$ и подробно описано в работах [23, 24].

Попробуем провести интерпретацию полученных экспериментальных данных в кристаллическом состоянии в рамках классической теории Ван Флека. Известно, что в случае слабых полей ($\mu_B H \ll k_B T$) восприимчивость 1 моля вещества почти любого неупорядоченного магнетика можно представить в следующем виде:

$$\chi(T) = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3k_B T} + N_A \bar{\alpha} - \frac{N_A e^2}{6mc^2} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle, \quad (1)$$

где первое слагаемое характеризует ориентационный парамагнетизм локализованных магнитных моментов, второе и третье слагаемые — соответственно ван-Флековский парамагнетизм и прецессионный диамагнетизм.

Парамагнетизм Ван Флека или поляризационный парамагнетизм обусловлен возникновением магнитного момента на атоме вследствие деформации несферических электронных оболочек внешним магнитным полем (индуцирование магнитного момента, ориентированного по полю). В случае d - и особенно f -элементов теория Ван Флека дает вполне удовлетворительное согласие с опытом [25, 26].

Для большинства редкоземельных элементов, их сплавов и соединений температурная зависимость магнитной восприимчивости может быть описана по формуле (1), где второе слагаемое может быть представлено в следующем виде:

$$N_A \bar{\alpha} = \frac{N_A \mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1} - E_J} + \frac{F(J)}{E_J - E_{J-1}} \right], \quad (2)$$

где

$$F(J) = \frac{1}{J} [(S+L+1)^2 - J^2] [J^2 - (S-L)^2].$$

В формуле (2) использованы обозначения J, S, L — величины соответственно полного, спинового и орбитального механических моментов; E_{J-1}, E_J, E_{J+1} — значения энергий соответствующих мультиплетов.

Вследствие малости диамагнитного вклада [25] третьим слагаемым из уравнения (1) можно прене-

бречь. Второе слагаемое в уравнении (1) не зависит от температуры и, как правило, мало. При обработке экспериментальных данных им зачастую пренебрегают, т. е. при малых значениях $N_A \bar{\alpha}$ получаем простой закон Кюри.

Описанный выше механизм реализуется для случая широких мультиплетов, т. е. при условии, что разница энергий между ближайшими состояниями много больше тепловой, $\Delta E_J \gg k_B T$. Например, для диспрозия при температуре $T = 300$ К $k_B T \approx 207$ см⁻¹, в то время как $\Delta E_J \approx 3400$ см⁻¹ [4]. Однако для некоторых редкоземельных элементов, таких как самарий и европий, это условие не выполняется и температурные зависимости магнитной восприимчивости для них не могут быть описаны законом Кюри. Здесь реализуется ситуация, когда ширина мультиплетов соизмерима с тепловой энергией, $\Delta E_J \approx k_B T$. В данном случае полное число атомов системы распределяется по числу состояний с соответствующими значениями полного механического момента:

$$N = N_{J_1} + N_{J_2} + N_{J_3} + \dots,$$

где

$$N_J = N(2J+1) \exp(-E_J/k_B T).$$

Следовательно, температурная зависимость магнитной восприимчивости для случая средних мультиплетов $\Delta E_J \approx k_B T$ может быть записана в следующем виде:

$$\chi(T) = \frac{N \sum_{J=|L-S|}^{L+S} \left\{ \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} + \bar{\alpha} \right\} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}, \quad (3)$$

где g_J — фактор Ланде.

Второе слагаемое в числителе, входящее в уравнение (3), для самария и европия весьма существенно и обладает экспоненциальной температурной зависимостью. Необходимо отметить, что уравнения (1) и (3) основаны на предположении отсутствия взаимодействия между ионами металла, а также не учитывают вклад от электронов проводимости.

Для самария учет межионного взаимодействия и влияния кристаллического поля, как следует из работ [4, 25, 26], не обязателен, так как вклад этих факторов крайне незначителен.

С другой стороны, согласно литературным данным по исследованию электронной теплоемкости,

сдвига Найта, электронного парамагнитного резонанса, вклад делокализованных электронов в магнитную восприимчивость является значимым.

Чистый самарий. Поступим следующим образом: из экспериментальных данных вычтем магнитную восприимчивость коллективизированных электронов. Для этого плотность состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$, определим из значения коэффициента электронной теплоемкости, которая для чистого самария равна $\gamma = 11.5$ мДж/моль·К² [17], используя известное соотношение, см., например, [25, 27], получаем $N(E_F) \approx 0.2$ эВ⁻¹, что удовлетворительно согласуется с данными [9].

Магнитная восприимчивость электронного газа определяется не только слабой параболической зависимостью от температуры, но и смещением кривой плотности состояний относительно энергии Ферми с ростом температуры. Согласно работам [10, 12], для самария и Al_2Sm функция $N(E)$ проходит через глубокий и широкий минимум, приходящийся на энергию Ферми. Следовательно, для этих объектов изменение температуры не приведет к существенным изменениям значений $N(E_F)$. Таким образом, полагая постоянство значения $N(E_F)$ для α -фазы самария, возможно оценить вклад электронов проводимости в общую магнитную восприимчивость. Он получился равным $\chi_0 = 0.9 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$. Что касается β -Sm, то согласно работам [9, 28] плотность состояний $N(E_F)$ мало отличается от соответствующего значения для α -Sm, тем самым для обеих фаз самария величина χ_0 будет практически одинаковой.

Разностная кривая $\chi_{exp} - \chi_0$ будет определяться вкладом Ван Флека. На рис. 1 представлены результаты теоретических расчетов, выполненных с помощью уравнения (3), в предположении об отсутствии взаимодействия между ионами Sm^{3+} при различных значениях постоянной экранирования σ . Данный параметр вводится в расчет в связи с тем, что ионы редкоземельных металлов не являются водородоподобными, т. е. определяется так называемый эффективный заряд атомного ядра $(Z - \sigma)$. Для ионов $4f$ -металлов значение этой величины варьируется, как правило, в интервале $\sigma = 32-36$ и для большинства РЗМ наилучшее согласие теории с экспериментом получается при $\sigma = 34$. Однако в случае самария наблюдается более сложная картина. При комнатных температурах лучше других согласуется с экспериментальными данными расчетная кривая с $\sigma = 35$, а при высоких температурах — с $\sigma = 36$. Увеличение значений магнитной восприимчивости при повышении температуры более значительно, чем предсказывает простая теория. Эти отклонения могут быть связаны с изменениями, происходящими в расположении энергетических уровней электронов при увеличении температуры и, как следствие, с переменной валентностью самария.

Как было отмечено выше, металлический самарий проявляет основную валентность $3+$, но с увеличением температуры кроме ионов Sm^{3+} скорее всего появляется некоторая доля ионов Sm^{2+} , т. е. происходит частичная локализация $4f$ -электронов $4f^5 5d^1 6s^2 \rightarrow 4f^6 5d^0 6s^2$. В случае трехвалентного самария основным термом является ${}^6\text{H}_{5/2}$, однако при высоких температурах оказывает существенный вклад и терм ${}^6\text{H}_{7/2}$. Значения уровней энергии, кото-

Таблица. Уровни энергий для ионов самария, вычисленные в работе [4]

Ион Sm	Терм	$E_J, \text{ см}^{-1}$		
		$\sigma = 34$	$\sigma = 35$	$\sigma = 36$
Sm^{3+}	${}^6\text{H}_{11/2}$	3607	3119	2682
	${}^6\text{H}_{9/2}$	2138	1848	1589
	${}^6\text{H}_{7/2}$	935	809	695
	${}^6\text{H}_{5/2}$	0	0	0
Sm^{2+}	${}^7\text{F}_4$	2562	2227	1925
	${}^7\text{F}_3$	1537	1336	1155
	${}^7\text{F}_2$	769	668	578
	${}^7\text{F}_1$	256	223	192
	${}^7\text{F}_0$	0	0	0

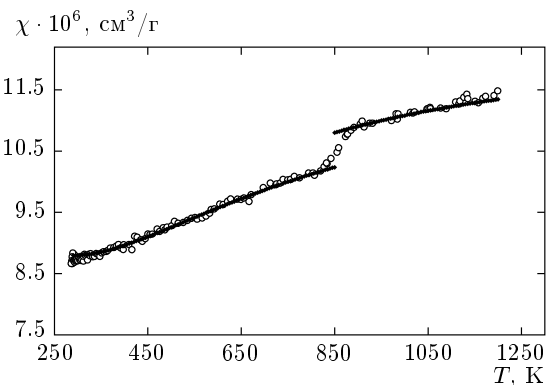


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости самария: \circ — экспериментальные данные (нагрев), сплошная линия — ван-Флекковский парамагнетизм (с $\sigma = 35$) с учетом переменной валентности самария и вклада электронов проводимости

рые использовались для расчета восприимчивости, представлены в таблице. Для двухвалентного самария ширина основного терма ${}^7\text{F}_0 \Delta E_J \leq k_B T$ уже при температуре $T = 300 \text{ К}$ и, следовательно, основной вклад в восприимчивость будет определяться термом ${}^7\text{F}_1$. Учитывая сказанное выше, представим восприимчивость в виде

$$\chi(T) = (1 - \alpha)\chi(\text{Sm}^{3+}) + \alpha\chi(\text{Sm}^{2+}), \quad (4)$$

где α и $1 - \alpha$ — соответствующие доли ионов самария Sm^{2+} и Sm^{3+} ; $\chi(\text{Sm}^{3+})$ и $\chi(\text{Sm}^{2+})$ рассчитываются по формуле (3) с $\sigma = 35$.

Варьируя доли ионов разной валентности, наилучшее согласие с экспериментальными данными

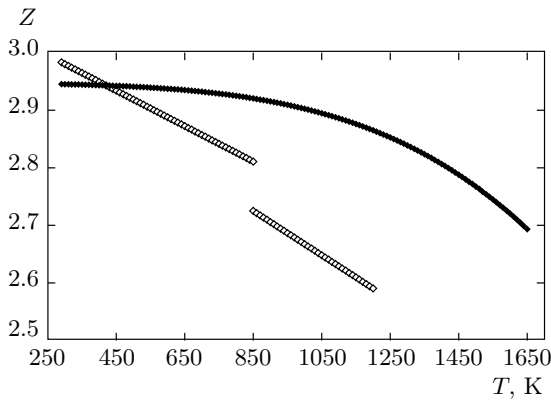


Рис. 4. Температурная зависимость изменения эффективной валентности Sm в металле (◊) и в соединении Al₂Sm (◊)

для α-Sm получаем при значениях $\alpha = 0.025$ при $T = 300$ К и $\alpha = 0.183$ при $T = 830$ К. В свою очередь, для β-фазы самария получаем $\alpha = 0.275$ при $T = 870$ К и $\alpha = 0.40$ при $T = 1200$ К (рис. 3). Отсюда можно оценить изменение эффективной валентности (Z) с температурой для Sm. Используя полученные в работе результаты, получаем $Z = 2.97$ – 2.60 в интервале температур $T = 300$ – 1200 К.

Таким образом, учет ван-флековского парамагнетизма, переменной валентности и вклада электронов проводимости позволяют вполне удовлетворительно описать экспериментальные данные по магнитной восприимчивости чистого самария.

Соединение Al₂Sm. Аналогичным образом рассмотрим температурные зависимости $\chi(T)$ интерметаллического соединения Al₂Sm в кристаллическом состоянии. Используя данные по плотности состояний $N(E_F) \approx 0.25$ эВ⁻¹ [10,12], получаем паулиевскую восприимчивость, равную $\chi_0 = 1.9 \cdot 10^{-7}$ Гс·см³/г, и вычитаем из экспериментальных данных. Разностная кривая будет определяться парамагнетизмом Ван Флека. Для начала проведем расчет восприимчивости по формуле (3) для трехвалентных ионов самария при различных постоянных экранирования. Как следует из рис. 2, расчетные кривые $\chi(T)$ неудовлетворительно описывают экспериментальную зависимость восприимчивости диалюминида самария. Наилучшее согласие с опытом получено только при высокой температуре $T = 1600$ К и постоянной экранирования $\sigma = 35$, в остальном температурном интервале расчетная зависимость выше экспериментальных точек. Поскольку вклад в восприимчивость не может превышать ее общего значения, экспериментальная зави-

симость $\chi(T)$ не может быть описана при $\sigma = 35$. Необходимо отметить, что Al₂Sm, как многие другие соединения самария, проявляет переменную валентность. Тем самым, учитывая данный факт, рассчитаем температурную зависимость магнитной восприимчивости по формуле (4) с постоянной экранирования $\sigma = 34$. Наилучшее согласие с экспериментом наблюдается при значениях концентрации двухвалентных ионов самария в соединении Al₂Sm $\alpha = 0.05$ при $T = 300$ К и $\alpha = 0.31$ при $T = 1650$ К (рис. 2). Здесь, как и в случае чистого самария, можно оценить изменение эффективной валентности (Z) с температурой для Al₂Sm. Получаем $Z = 2.95$ – 2.7 в диапазоне температур $T = 300$ – 1650 К. Таким образом, и для интерметаллического соединения Al₂Sm удается удовлетворительно описать экспериментальные зависимости магнитной восприимчивости, учитывая парамагнетизм Ван Флека, изменение валентности самария и вклад электронов проводимости.

Полученные результаты для изменения эффективной валентности от температуры проиллюстрированы на рис. 4. Температурные зависимости параметра Z для самария и его диалюминида Al₂Sm обладают различным характером. В частности, для чистого металла валентность для обеих фаз α-Sm и β-Sm меняется практически линейно, а в точке фазового перехода фиксируется скачок Z . Такое поведение эффективной валентности в зависимости от температуры для самария представляется вполне вероятным, так как подобный характер изменения валентности ранее наблюдался на чистом празеодиме [29]. Более того, авторами указанной работы утверждается, что структурное превращение ($\alpha \leftrightarrow \beta$ -Pr, ДГПУ–ГЦК) сопровождается резким изменением числа 4*f*-электронов и, как следствие, скачкообразной сменой валентности. В интервале температур $T = 575$ – 1000 К зафиксировано изменение валентности празеодима от $Z \approx 3.01$ до $Z \approx 3.14$. Как было указано выше, самарий, его сплавы и соединения обладают большей нестабильностью 4*f*-состояний, чем празеодим, следовательно, для самария нужно ожидать более ярких эффектов, связанных с переменной валентностью. Предположение о подобном (скачкообразном) изменении валентности в точках фазовых превращений следует из расчета зонной структуры самария, проведенного в работе [30]. Данное мнение авторы работы [22] подтверждают появлением электронной составляющей скачка плотности при плавлении самария. Что касается абсолютных значений валентности Sm, то авторы работы [30] указывают, что при 8-процентном увеличении объема в нем происходит

изменение валентности с $Z = 3$ до $Z = 2$. Известно, что от $T = 0$ до точки плавления самария его объем увеличивается на 7% [22]. Таким образом, полученный нами результат изменения величины $Z = 2.97$ – 2.60 для чистого самария в интервале температур $T = 300$ – 1200 К можно считать вполне вероятным.

Для соединения Al_2Sm значения величины Z (рис. 4) меняются в зависимости от температуры менее значительно и нелинейно, чем для чистого самария. Данный факт, возможно, связан с тем, что атомы самария находятся в связанном состоянии, образуя с атомами алюминия химическую связь. Согласно работе [10], самарий в двухвалентном состоянии в соединении Al_2Sm присутствует в приповерхностных слоях. Таким образом, полученные нами значения числа $Z = 2.97$ – 2.7 в диапазоне температур $T = 300$ – 1650 К для данного вещества позволяют предположить, что ионы Sm^{2+} присутствуют не только на поверхности, но и в объеме металла. Здесь также можно отметить результаты работы [31] по исследованию другого диалюминида РЗМ — соединения Al_2Yb , где показано, что при $T = 300$ К валентность Yb в соединении Al_2Yb принимает значение $Z \approx 2.1$, а при температуре $T = 800$ К — уже $Z \approx 2.5$ и доля Yb^{3+} в данном интервале температур нелинейно меняется с 0.1 до 0.5.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования температурных зависимостей магнитной восприимчивости чистого самария и интерметаллического соединения Al_2Sm в широком интервале температур. Установлено, что магнитная восприимчивость обоих изученных образцов возрастает с увеличением температуры во всем изученном интервале. Для соединения Al_2Sm обнаружено нелинейное изменение восприимчивости с ростом температуры. Полученные экспериментальные данные в кристаллическом состоянии удовлетворительно описываются в рамках теории Ван Флека только с учетом переменной валентности самария и вклада делокализованных электронов. Используемая интерпретация данных позволила оценить изменение эффективной валентности в металлическом самарии и в интерметаллическом соединении Al_2Sm в зависимости от температуры. Из проведенной оценки валентности для обоих изученных образцов следует, что полученное значение доли двухвалентного самария велико. Отсюда можно сделать предположение, что ионы

самария Sm^{2+} находятся не только на поверхности, но и в объеме металла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-00469-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, *Металловедение редкоземельных металлов*, Наука, Москва (1975).
2. К. А. Гшнайнднер, *Сплавы редкоземельных металлов*, Мир, Москва (1965).
3. М. В. Ведерников, *Письма в ЖЭТФ* **15**, 326 (1972).
4. С. Араж, Р. В. Колвин, *Новые исследования редкоземельных металлов*, Мир, Москва (1964), с. 100.
5. P. Strange, A. Svane, W. M. Temmerman et al., *Nature* **399**, 756 (1999).
6. Д. И. Хомский, *УФН* **129**, 443 (1979).
7. Å. Fäldt and H. P. Myers, *Phys. Rev. B* **34**, 6675 (1986).
8. K. Miura, Q. Jianrong, S. Fujiwara et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2263 (2002).
9. I. N. Yakovkin, *Surf. Sci.* **601**, 1001 (2007).
10. C. Laubschat, G. Kaindl, W.-D. Schneider et al., *Phys. Rev. B* **33**, 6675 (1986).
11. H. Adachi, H. Ino, and H. Miwa, *Phys. Rev. B* **59**, 11445 (1999).
12. H. J. Gotsis and I. I. Mazin, *Phys. Rev. B* **68**, 224427 (2003).
13. С. А. Упоров, Н. С. Фомина, В. Е. Сидоров, *Вестник Удм. ун-та* **4**, 130 (2007).
14. С. В. Коновалов, В. В. Сингер, И. З. Радовский, *ФТТ* **29**, 1768 (1987).
15. М. В. Ведерников, С. А. Кижаяев, А. В. Петров, И. И. Морева, *ФТТ* **17**, 340 (1975).
16. N. Perakis and F. Kern, *C. R. Acad. Sci. (France)* **B 275**, 677 (1972).
17. В. Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник*, Металлургия, Москва (1989).
18. Е. М. Савицкий, В. Ф. Терехова, О. П. Наумкин, *УФН* **79**, 263 (1963).

19. В. А. Финкель, *Структура редкоземельных металлов*, Металлургия, Москва (1978).
20. P. Riani, L. Arrighi, R. Marazza et al., *J. Phase Equilib. Diffusion* **25**, 22 (2004).
21. С. В. Станкус, А. С. Басин, *ФММ* **54**, 624 (1982).
22. С. В. Станкус, П. В. Тягельский, *ТВТ* **40**, 714 (2002).
23. N. S. Ugorova, S. A. Uporov, and V. E. Sidorov, *J. Rare Earths* **29**, 768 (2011).
24. Н. С. Угорова, С. А. Упоров, В. Е. Сидоров, *Изв. вузов. Физика* **3**, 99 (2011).
25. С. В. Вонсовский, *Магнетизм*, Наука, Москва (1971).
26. J. H. Van Vleck, *Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford Univ. Press, Oxford (1932).
27. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, УрО РАН, Екатеринбург (2004).
28. S. Arajs, *Phys. Rev.* **120**, 756 (1960).
29. A. Yu. Kuznetsov, V. P. Dmitriev, O. I. Bandilet, and H.-P. Weber, *Phys. Rev. B* **68**, 064109 (2003).
30. J. F. Herbst and J. W. Wilkins, *Phys. Rev. B* **24**, 1679 (1981).
31. A. Iandelli and A. Palenzona, *J. Less-Common Met.* **29**, 293 (1972).